

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/000403

20.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 3 2 0 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 3 2 0 5]

出 願 人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

REC'D 05 MAR 2004

WIPO

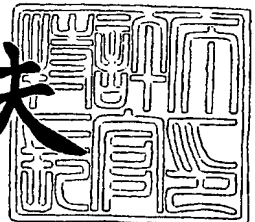
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 1 6 3 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 2003011

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 9/00
C23C 16/26
C08J 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 北原 静夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 小出村 順司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 加藤 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に形成された、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマー層と、前記プライマー層表面に形成された非晶質炭素膜と、からなる積層体。

【請求項 2】 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、該ポリマー基材表面に形成された非晶質炭素膜と、からなる積層体。

【請求項 3】 共役ジエン重合体環化物の誘導体が、極性基含有化合物を用いる変性反応で共役ジエン重合体環化物に極性基が導入されたものである請求項 1 または 2 記載の積層体。

【請求項 4】 ポリマー基材の表面に、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマーを塗布して、前記ポリマー基材の表面にプライマー層を形成した後、前記プライマー層表面に非晶質炭素膜を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項 5】 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材の表面に、非晶質炭素膜を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

非晶質炭素膜は、X線回析ではっきりとした結晶構造を示さないアモルファス状の炭素膜、あるいは該炭素膜中に存在する炭素の未結合手に水素を結合させた水素化炭素膜であり、 $a-C:H$ 膜、 $i-C$ 膜、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜とも呼ばれている。

非晶質炭素膜は、高硬度（ $H_v 3000$ 以上）である、耐摩耗性に優れる、表面平滑性に優れる、摩擦係数が小さい、離型性に優れる、耐薬品性・耐食性に優れる、酸素・水蒸気等のガスバリア性に優れる、近赤外線透過率に優れる、絶縁性に優れる等、物性的にはダイヤモンドに近い特性を有し、その成膜条件がダイヤモンド薄膜に比べ簡単なことから種々の基材の表面処理膜としての期待が高まっている。

【0003】

従来、非晶質炭素膜の成膜方法としては、例えば、炭素原子を含有する原料を真空下、高熱でガス化して基材表面に非晶質炭素膜を形成する方法が知られている。しかしながら、この方法では、基材に高熱がかかるので、基材としては金属やセラミック等の耐熱性の高いものに限定される問題があった。

【0004】

近年、非晶質炭素膜形成のドライプロセス技術が進歩し、低温での膜形成が可能となり、ポリマー基材の表面処理への応用が進んできている。

例えば、特許文献1には、ポリエチレンテレフタレート製フィルムに膜厚が $0.1\mu m$ の非晶質炭素膜を形成したガスバリア性の積層フィルムが、特許文献2には、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレートなどの極性の重合体表面に、膜厚が $2\sim 3\mu m$ の高硬度で透明な非晶質炭素膜を形成した積層体が開示されている。しかしながら、上記のような重合体と非晶質炭素膜との密着性は比較的良好であるものの、ポリマー基材として、ポリプロピレンなどの非極性の重合体を用いると、該ポリマー基材と非晶質炭素膜との密着性に乏しく、剥がれやすい問題がある。

【0005】

例えば、特許文献3には、ポリプロピレン製容器の内表面に膜厚が $0.025\mu m$ の非晶質炭素膜を形成したガスバリア性の積層体が、また、特許文献4には、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムに膜厚が $0.04\mu m$ の非晶質炭素膜を形成したガスバリア性の積層フィルムが開示されている。これらの積層体は、ポリマー基材と非晶質炭素膜との密着性に劣る上に、形成する非晶質炭素膜の膜厚を厚くしようとすると、非晶質炭素膜の内部応力が増大し、より

剥がれ易くなる問題がある。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-58587号公報

【特許文献2】

特開2001-49433号公報

【特許文献3】

特開2000-117881号公報

【特許文献4】

特開2001-310412号公報

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリプロピレンのような非極性の重合体と非晶質炭素膜との密着性に優れ、特に非晶質炭素膜の膜厚を厚くした場合においても、その密着性に優れている積層体およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリマー基材の表面に、環化ゴムを含むプライマー層を設けることにより、または、ポリマー基材に環化ゴムを配合して改質することにより、ポリマー基材と非晶質炭素膜との密着性に優れ、かつ非晶質炭素膜の膜厚を厚くした場合においても、その密着性に優れている積層体が見出され、この知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

【0008】

かくして本発明によれば、以下の(1)～(5)の発明が提供される。

(1) ポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に形成された、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマー層と、前記プライマー層表面に形成された非晶質炭素膜と、からなる積層体。

(2) 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、該ポリマー基材表面に形成された非晶質炭素膜と、からなる積

層体。

(3) 共役ジエン重合体環化物の誘導体が、極性基含有化合物を用いる変性反応で共役ジエン重合体環化物に極性基が導入されたものである前記の(1)または(2)の積層体。

(4) ポリマー基材の表面に、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマーを塗布して、前記ポリマー基材の表面にプライマー層を形成した後、前記プライマー層表面に非晶質炭素膜を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

(5) 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材の表面に、非晶質炭素膜を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の第一の観点に係る積層体は、ポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に形成された、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマー層と、前記プライマー層表面に形成された非晶質炭素膜と、からなる。

【0010】

本発明に用いるポリマー基材としては、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、エラストマーなどのポリマー成形材料からなる基材が挙げられる。

【0011】

熱可塑性樹脂としては、例えば、炭化水素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラート樹脂、ポリアリレート樹脂などを挙げることができる。

【0012】

硬化性樹脂としては、例えば、例えば、アクリル樹脂、フェノール樹脂、クレ

ゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

かかる硬化性樹脂の硬化様式としては、例えば、紫外線や電子線などの活性照射線を照射することにより硬化するもの、触媒の存在下、熱を加えることにより単量体を重合させて硬化させるもの、2液を混合した後、加熱して硬化させるものなどが挙げられる。

【0013】

エラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの加硫ゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

【0014】

前記のポリマー成形材料の中でも、非極性のポリマー成形材料からなるポリマー基材において、非晶質炭素膜の密着性が著しく改善される。このような非極性のポリマー成形材料としては、炭化水素系樹脂が挙げられ、なかでも鎖状オレフィン系樹脂および環状オレフィン系樹脂であることが好ましい。

【0015】

鎖状オレフィン系樹脂としては、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテンなどの炭素数2～4を有する α -オレフィンの単独重合体または共重合体を挙げることができる。なかでも、汎用性や入手容易性の点から、ポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂が好ましく、ポリプロピレン樹脂がより好ましい。

【0016】

ポリプロピレン樹脂としては、プロピレンを主成分とする単量体を重合して得られる重合体または共重合体であれば、特に限定されるものではなく、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン-エチレン- α -オレフィン三元共重合体などが挙げられる。

【0017】

環状オレフィン系樹脂としては、特に限定されないが、例えば、特開平7-2

31928号公報に記載のノルボルネン系樹脂等を挙げる事ができる。このようなノルボルネン系樹脂は、少なくともノルボルネン系単量体を含むものを重合したものであり、例えば、(i) ノルボルネン系単量体の開環(共)重合体、及び必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加のごときポリマー変性を行なったもの、(ii) 前記の(i)を水素添加した樹脂、(iii) ノルボルネン系単量体を付加型重合させた樹脂、(iv) ノルボルネン系単量体とエチレンや α -オレフィンなどのオレフィン系単量体と付加型共重合させた樹脂などが挙げることができる。重合方法および水素添加方法は、常法により行なうことができる。

【0018】

ノルボルネン系単量体としては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等、およびこれらのハロゲン等の極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；ジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、およびそのハロゲン等の極性基置換体、例えば、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；シクロペンタジエンの3~4量体、例えば、4,9:5,8-ジメタノ-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-オクタ

ヒドロ-1H-ベンゾインデン、4, 11:5, 10:6, 9-トリメタノ-3a, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペンタアントラセン;等が挙げられる。

【0019】

本発明に用いることができるノルボルネン系樹脂は、トルエンまたはシクロヘキサン溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法で測定した重量平均分子量が、通常、1,000~1,000,000、好ましくは10,000~500,000、より好ましくは20,000~100,000の範囲のものが好適に用いられる。重量平均分子量が過度に小さいと、ポリマー基材の物理的強度が劣り、逆に過度に大きいと成形し難くなる場合がある。

【0020】

ノルボルネン系樹脂がノルボルネン系単量体の開環重合体を水素添加して得られるものである場合、その水素添加率は、耐熱劣化性、耐光劣化性などの観点から、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上である。

【0021】

上記のポリマー成形材料は、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0022】

ポリマー基材は、上記のポリマー成形材料以外に、必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有してもよい。

【0023】

ポリマー基材の形状としては、特に限定されないが、球状、棒状、円柱状、板状、シート状、フィルム状など、最終製品に応じた種々の形状が挙げられる。

【0024】

ポリマー基材は、通常、所望により添加剤を配合したポリマー成形材料を、従来公知の成形方法によって成形したものとして用いられる。成形方法としては、例えば、押出成形法、キャスト成形法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成

形法、インフレーション成形法、ブロー成形法などが挙げられる。

【0025】

ポリマー基材の成形品としては、例えば、フィルム成形品、射出成形品、押出成形品、真空成形品、ブロー成形品などが挙げられる。なかでも、フィルム成形品および射出成形品が好ましく使用できる。

【0026】

フィルム成形品としては、例えば、押出成形法やキャスト成形法で成形された未延伸フィルムであっても、さらに、この未延伸フィルムを、一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの延伸方法により製造した延伸フィルムであってもよい。

フィルムの厚みは、用途に応じて適宜選択されるが、通常、 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

フィルムの幅や長さは、特に制限なく、適宜用途に応じて選択することができる。

【0027】

本発明の積層体を構成するプライマー層は、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有する。

【0028】

環化ゴムの環化率は、通常、 10% 以上、好ましくは $40 \sim 95\%$ 、より好ましくは $60 \sim 90\%$ である。環化率をこの範囲にすると、非晶質炭素膜の密着性を改善する特性が良好になる。

ここで、環化率とは、プロトンNMR分析により共役ジエン重合体の環化反応前後における二重結合由来のプロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を 100 とした時の環化物中に残存する二重結合の割合を求め、計算式 $= (100 - \text{環化物中に残存する二重結合の割合})$ により表される値である。

環化ゴムの環化度 (n)、すなわち環のつながりは、通常、 $n = 1 \sim 3$ の範囲である。

【0029】

環化ゴムの重量平均分子量は、GPC（標準ポリスチレン換算値）での測定値

で、通常、1,000～1,000,000、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは30,000～300,000の範囲である。環化ゴムの重量平均分子量が過度に小さいと、非晶質炭素膜の密着性が低下する傾向にあり、逆に過度に大きいと、均一な膜厚のプライマー層を形成しにくくなったり、非晶質炭素膜の密着性が低下したりする傾向にある。

【0030】

環化ゴムのガラス転移温度 (T_g) は、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択出来るが、通常、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $20 \sim 90^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $30 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0031】

環化ゴムのゲル量は、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しない環化ゴムであることが特に好ましい。ゲル量が多い環化ゴムを用いると、均一な膜厚のプライマー層を形成しにくくなったり、非晶質炭素膜の密着性が低下したりする傾向にある。

【0032】

共役ジエン重合体環化物は、共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体及び共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体を (共) 重合させた共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化させて得られるものである。

【0033】

共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエンなどが挙げられる。これらの単量体は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。共役ジエン単量体の中でも、イソプレンが好ましく使用できる。

【0034】

共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチ

レン、 α -メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチル-1,4-ジクロルスチレン、2,4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン単量体；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）クリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。これらの単量体は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】

共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。この含有量が少ないと、環化率を上げることが困難になり、所期の物性改善効果が得にくい傾向にある。

【0036】

共役ジエン重合体の重合方法は常法に従えばよく、例えば、チタンなどを触媒成分として含むチーグラ系重合触媒、アルキルリチウム重合触媒、またはラジカル重合触媒などの従来公知の触媒を用いて、溶液重合または乳化重合により行われる。

【0037】

かかる共役ジエン重合体の具体例としては、天然ゴム（NR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリイソプレングム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、イソプレン-イソブチレン共重合ゴム（IIR）、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム（BIR）等を挙げることができる。これらのなかでも、ポリイソプレングム（IR）およびポリブタジエンゴム（BR）が好ましく、ポリイソプレングム（IR）がより好ましく使用できる。

【0038】

共役ジエン重合体の環化は、通常、共役ジエン重合体を炭化水素系溶媒中に溶解し、酸触媒の存在下で反応させることにより行われる。

酸触媒は、共役ジエン重合体の環化反応に通常用いられるものであればよく、例えば、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸、およびこれらの無水物またはアルキルエステルなどの有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物類；などが挙げられる。これらの酸触媒は、単独でも、2種以上を併用して用いてもよい。なかでも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-トルエンスルホン酸がより好ましい。

【0039】

酸触媒の使用量は、共役ジエン重合体100重量部当たり、通常、0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～2重量部である。

【0040】

反応に用いる炭化水素系溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；などが挙げられ、なかでも、沸点が70℃以上のものが好ましい。また、共役ジエン重合体の重合反応に用いた溶媒をそのまま用いることもでき、この場合は、重合が終了した重合反応液に酸触媒が加えられる。

溶媒の使用量は、共役ジエン系重合体の固形分濃度が、通常、5～60重量%、好ましくは20～40重量%となる範囲である。

【0041】

環化反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、とくに乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分由来の副反応を抑えるこ

とができる。

また、反応温度や反応時間は常法に従えばよく、反応温度は、通常、50～150℃、好ましくは80～110℃であり、反応時間は、通常、0.5～10時間、好ましくは2～5時間である。

【0042】

以上のようにして得られた共役ジエン重合体環化物は、通常、常法により、酸触媒を不活性化した後、酸触媒残渣を除去し、反応溶媒を除去して、固形物として取得する。

【0043】

前記共役ジエン重合体環化物の誘導体としては、極性基含有化合物を用いる変性反応で前記共役ジエン重合体環化物に極性基を導入したものが好ましい。

【0044】

変性反応に使用する極性基含有化合物は、共役ジエン重合体環化物に極性基を導入することができる化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、チオール基、エステル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、ハロゲンなどの極性基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

極性基としては、非晶質炭素膜の密着性の改良効果に優れる点で、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エステル基、エポキシ基、アミノ基が好ましく、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基がより好ましい。

【0045】

酸無水物基またはカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和化合物が挙げられ、なかでも、無水マレイン酸が反応性、経済性の点で賞用される。

【0046】

水酸基を含有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの不飽和酸のヒドロキシアルキルエステル類；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-

ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミドなどのヒドロキシル基を有する不飽和酸アミド類; ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール-プロピレングリコール) モノ (メタ) クリレートなどの不飽和酸のポリアルキレングリコールモノエステル類; グリセロールモノ (メタ) アクリレートなどの不飽和酸の多価アルコールモノエステル類; などが挙げられ、これらの中でも、不飽和酸のヒドロキシアルキルエステル類が好ましく、特にアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0047】

その他の極性基を含有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0048】

極性基含有化合物を共役ジエン重合体環化物に導入する方法は特に限定されないが、エチレン性不飽和化合物を付加する場合には、一般にエン付加反応またはグラフト重合反応と呼ばれる公知の反応に従えばよい。

この付加反応は、共役ジエン重合体環化物と極性基含有化合物とを、必要に応じてラジカル発生剤の存在下に反応させることによって行われる。ラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドなどのパーオキシド類; ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) などのアゾニトリル類; などが挙げられる。

【0049】

付加反応は、固相状態で行なっても、溶液状態で行なってもよいが、反応制御がし易い点で、溶液状態で行なうことが好ましい。使用される溶媒としては、例えば、前述したような環化反応における炭化水素系溶媒と同様のものが挙げられる。

【0050】

極性基含有化合物の使用量は、適宜選択されるが、導入された極性基の比率が、変性後の環化ゴム 100 g あたり、通常、0.1～200 ミリモル、好ましくは 1～100 ミリモル、より好ましくは 5～50 ミリモルとなるような範囲である。

【0051】

極性基を導入する反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、とくに乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分由来の副反応が抑えることができる。

また反応温度や反応時間は常法に従えばよく、反応温度は、通常、30～250℃、好ましくは 60～200℃であり、反応時間は、通常、0.5～5 時間、好ましくは 1～3 時間である。

【0052】

環化ゴムは、さらに必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有してもよい。

【0053】

プライマー層中の環化ゴムの含有量は、プライマーの全固形分に対して、好ましくは 10 重量%以上、より好ましくは 20 重量%以上、特に好ましくは 30 重量%以上である。

【0054】

ポリマー基材表面に環化ゴムを含有するプライマー層を形成するには、例えば、環化ゴムおよび必要に応じて添加される添加剤を直接熔融塗布したり、環化ゴムおよび必要に応じて添加される添加剤を溶媒に溶解または分散させたプライマーを基材表面に塗布したりして行う。より均一な厚みのプライマー層を形成できる点で、後者の方法が好ましく採用できる。

【0055】

プライマーには、必要に応じて、例えば、顔料、充填材、酸化防止剤、紫外線

吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤などの添加剤を配合することができる。添加剤の配合量は、その種類、その使用目的などに応じて適宜選定される。

【0056】

プライマーを調製するための溶媒としては、環化ゴムおよび必要に応じて添加される添加剤を溶解または分散できる溶媒であれば特に限定されない。通常用いられる溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、水系溶媒などが挙げられる。これらの中では、溶解性、揮発性などの観点から、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく使用できる。これらの溶媒は、それぞれ単独であるいは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0057】

プライマーの固形分濃度は、塗布方法、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常5～95重量%、好ましくは10～90重量%、より好ましくは15～80重量%である。

【0058】

プライマーには、例えば、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、エステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、塩素化オレフィン樹脂、シリコン系ゴム、アクリル系ゴムなどの環化ゴム以外の重合体を配合することもできる。

【0059】

プライマーの塗布方法は、常法に従えばよく、例えば、グラビア印刷法、凸版印刷法、オフセット印刷法、グラビアオフセット印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、ドライオフセット法、インクジェット印刷法、静電印刷法、ロールコート法、コンマコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、フローコート法、ナイフコート法、エアークナイフコート法、ロッドコート法、キスコート法、リップコート法、ダイコート法、スプレーコート法、ディップコート法などの方法を用いることができる。

【0060】

プライマーを塗布した後、通常、加熱して溶媒を蒸発させる。

【0061】

プライマー層の厚みは、通常、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0062】

本発明の積層体を構成する非晶質炭素膜は、X線回析ではっきりとした結晶構造を示さないアモルファス状の炭素膜または炭素膜中に存在する炭素の未結合手に水素を結合させた水素化炭素膜である。

【0063】

非晶質炭素膜の膜厚は、使用目的に応じて適宜選択されるが、過度に厚くなりすぎると膜の内部応力により剥離や変形等のおそれがあるため、通常、 $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下であり、逆に過度に薄くなると非晶性炭素膜の機能が低下するため、通常、 $0.0001 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.001 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上である。

【0064】

非晶質炭素膜の形成は、常法に従えばよく、例えば、特開平5-221691号公報、特開平11-70152号公報、特開平11-92935号公報、特開平11-102518号公報、特開平11-246975号公報、特開2000-117881号公報、特開2000-272156号公報、特開2001-180700号公報、特開2001-232714号公報、特開2001-240115号公報、特開2001-310412号公報、特開2001-316489号公報などに開示される方法を用いることができる。

【0065】

具体的な形成方法としては、例えば、イオンプレーティング法、スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、プラズマイオン注入法などの物理的蒸着法やプラズマCVD、マイクロ波CVD法、高周波CVD法などの化学的蒸着法が挙げられる。これらの方法は、膜形成装置内でプラズマを発生させ原料ガスを

イオン化または励起させる方法であり、原料ガスを、例えば直流電圧を印加してプラズマ分解する方法、高周波を印加してプラズマ分解する方法、マイクロ波放電によってプラズマ分解する方法、電子サイクロトロン共鳴による加熱によって熱分解する方法等が挙げられる。これらの中でも、成膜速度を大きく且つ成膜温度を低くしたい場合はマイクロ波プラズマ法や電子サイクロトロン共鳴法が好ましく、大面積の基材表面を成膜する場合は高周波プラズマ法が好ましい。

【0066】

非晶質炭素膜の原料ガスとしては、通常、炭素原子と水素原子とを含有するガスが用いられ、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン系ガス；エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン系ガス；ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス；アセチレン、メチルアセチレン等のアルキン系ガス；ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、ナフタレン、フェナントレン等の芳香族炭化水素系ガス；シクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン系ガス；メタノール、エタノール等のアルコール系ガス；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系ガス；メタナール、エタナール等のアルデヒド系ガス等が挙げられる。これらの原料ガスは、単独で、あるいは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0067】

他の原料ガスとしては、上記の炭素原子と水素原子とを含有するガスと希ガスの混合ガス；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスなど炭素原子と酸素原子のみから構成されるガスと上記ガスの混合ガス；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスなど炭素原子と酸素原子のみから構成されるガスと水素ガスとの混合ガス；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスなど炭素原子と酸素原子のみから構成されるガスと酸素ガスや水蒸気との混合ガスなどが挙げられる。

これらの混合ガス中における水素ガス、酸素ガス（酸素含有ガス）、希ガスの混合量は、使用する膜形成装置の種類、混合ガスの種類や成膜圧力等に応じて適宜選択する。それらの条件を選択することにより、成膜された非晶質炭素膜に含まれる水素原子濃度および酸素原子濃度を所望の値に調節できる。

【0068】

また、イオンビームスパッタリング法により非晶質炭素膜を形成する際に用いられる炭素源としては、黒鉛、ダイヤモンド等の炭素同位体の固体が挙げられる。これらは水素ガスや希ガス雰囲気下のプラズマ中に設置して使用される。

【0069】

以上の方法により、基材表面に形成された非晶質炭素膜は、ラマン分光法によって確認することができる。また、非晶質炭素膜中の水素及び酸素原子濃度はSIMS（二次イオン質量分光法）により確認することができる。

【0070】

本発明の第二の観点に係る積層体は、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、該ポリマー基材表面に形成された非晶質炭素膜と、からなる。

【0071】

第二の積層体におけるポリマー基材は、前述のポリマー成形材料に共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたものである。環化ゴムの配合量は、ポリマー成形材料100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部の範囲である。

【0072】

第二の積層体において用いる環化ゴムは、前述のものが使用できる。

【0073】

ポリマー成形材料に環化ゴムを配合する方法は特に限定されないが、通常、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダーブラストグラフ、ニーダー等の混練機を用いて、ポリマー成形材料、環化ゴムおよび必要に応じて添加される添加剤を熔融混練する方法が採用される。

【0074】

第二の積層体におけるポリマー基材は、ポリマー成形材料および環化ゴム以外に、必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有してもよい。

【0075】

第二の積層体におけるポリマー基材の形状、成形方法などは、前述と同様である。

【0076】

第二の積層体を構成する非晶質炭素膜は、前述のものと同様であり、その形成方法も前述と同様である。

【0077】

本発明の積層体は、非晶質炭素膜を有しているので、高硬度性、耐摩耗性、表面平滑性、低摩擦性、離型性、耐薬品性、耐食性、ガスバリアー性、紫外線カット性、絶縁性等に優れ、かつ、ポリマー基材、とりわけ非極性のポリマー基材と非晶質炭素膜との密着性に優れていることから様々な用途に用いることができる。

具体的には、例えば、光学用途、食品用途、薬品用途、嗜好品包装用途、絶縁用途、電子部品用途などの各種用途におけるフィルム；バンパー、コーナerbバンパー、バンパーエアードムスカート、マットガード、サイドモール、ホイールキャップ、スポイラー、サイドステップ、ドアミラーベースなどの自動車外装部品；インストルメントパネル、レバー、ノブ、ダッシュボード、ドアライナーなどの自動車内装部品；コネクター、キャッププラグなどの電気部品；ポット、冷蔵庫、照明器具、オーディオ機器、OA機器などの電気製品のハウジング；カラーボックス、収納ケースなどの日用雑貨品などが挙げられる。

【0078】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および%は、特に断わりがない限り重量基準である。

【0079】

(1) 重合体の重量平均分子量

重合体の重量平均分子量は、GPC法により標準ポリスチレン換算値として求めた。

(2) 共役ジエン重合体環化物の環化率

プロトンNMR分析により、共役ジエン重合体の環化反応前後における二重結合由来プロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を100としたときの環化物中に残存する二重結合の割合を求めた。そして、計算式 = $(100 - \text{環化物中に残存する二重結合の割合})$ により環化率 (%) を求めた。

(3) 重合体のゲル量

重合体0.2gをトルエン200mlに48時間浸漬した後、トルエンに溶解せずに残存する不溶解分（乾燥固形分）の重量割合 (%) を求めた。

【0080】

(4) 変性共役ジエン系重合体環化物の極性基量

カルボキシル基量は酸価から求めた。

酸価：変性重合体の酸価は、“基準油脂分析試験法”（日本油化学協会）2, 4, 1-83に記載される方法に準じて測定した。

(5) 碁盤目試験（密着性試験）

基材表面に非晶質炭素膜を形成後、カッターを用いて、非晶質炭素膜面上に2mm間隔で素地に達する切れ目を11本作り、それと直角に交わるように同様の切れ目を11本作り、2mm四方の碁盤目を100個作成した。その碁盤目上にセロファン粘着テープを密着させて手前45°方向に引き剥がし、塗装面が残存する碁盤目の個数を計測し次の3段階で評価した。

○：50/100以上

△：30/100～49/100

×：29/100以下、カッター切り時に剥がれたもの、または非晶質炭素膜の形成がされなかったもの。

【0081】

(製造例1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器にポリイソプレン（シス-1, 4-イソプレン単位73%、トランス-1, 4-イソプレン単位22%、3, 4-イソプレン単位5%、重量平均分子量が174, 000）300部を10mm角に裁断し、トルエン700部とともに仕込んだ。反応

器内を窒素置換した後、80℃に加温して、攪拌下でポリイソプレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸（無水）2.07部を投入し、溶液を80℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム0.80部を水4部に溶解した水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過剤（ラジオライト）2部添加し、孔径1 μ mのフィルターを用いて触媒残渣を除去した。

【0082】

この溶液に老化防止剤（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製）0.3部を添加した後、160℃で攪拌を行いながらトルエンを除去し、固形分濃度が70%になった時点で、四フッ化エチレン樹脂製バットに流し込んだ。75℃にて減圧乾燥して環化ゴムAを得た。

環化ゴムAの重量平均分子量は134,800、環化率は74%、ゲル量は0%であった。

【0083】

（製造例2）

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器にポリイソプレン（シス-1,4-イソプレン単位70%、トランス-1,4-イソプレン単位24%、3,4-イソプレン単位6%、重量平均分子量が141,000）300部を10mm角に裁断し、トルエン700部とともに仕込んだ。反応器内を窒素置換した後、80℃に加温して、攪拌下でポリイソプレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸（無水）2.69部を投入し、溶液を80℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム1.03部を水5.2部に溶解した水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過剤（ラジオライト）2部添加し、孔径1 μ mのフィルターを用いて触媒残渣を除去した。

【0084】

この溶液に老化防止剤（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製）0.3部を添加した後、180℃で攪拌を行いながらトルエンを除去し、固形分濃度が70%になった時点で無水マレイン酸9.0部を投入し、

その温度を保ちながら、1時間反応させた。次いで、180℃で窒素を流しながら、未反応無水マレイン酸及びトルエンを除去したのち、四フッ化エチレン樹脂製バットに流し込んだ。それを、75℃で減圧乾燥して環化ゴムBを得た。

環化ゴムBの重量平均分子量は113,800、環化率は79%、ゲル量0%であった。また、環化ゴムBに付加したカルボキシル基量は、重合体100gあたり、38mmolであった。

【0085】

(実施例1～5)

表1に示すポリマー成形材料を射出成形して2種類の成形板(厚さ3mm×幅50mm×長さ80mm)を作成した。

【0086】

【表1】

基材	ポリマー成形材料
X	ポリプロピレン樹脂 (J-3054HP:出光石油化学(株)製)
Y	エチルテトラシクロドデセン単位15重量%およびジシクロペンタジエン単位85重量%からなる開環重合体の水素添加物(T _g =103℃、水素添加率99%以上)

【0087】

環化ゴムAおよびBを用い、表2に示すプライマー処方に準じて高速攪拌機(ディスパー)で10分間混合した後、流動性を流下時間で13～14秒になるようにトルエンで希釈し、2種類のプライマーAおよびBを調製した。ここで、前記の流下時間は、JIS K 5400に規定されたフォードカップNo. 4法に準じて、20℃における流下時間のことである。

【0088】

【表 2】

	プライマーA	プライマーB
プライマー処方(部)		
環化ゴムA	15	—
環化ゴムB	—	15
酸化チタン	15	15
キシレン	70	70

【0089】

成形板X及びYを水でよく洗浄して乾燥した。口径1.0mmのスプレーガンを用いて、スプレー圧3.5～5.0MPaの条件で、成形板表面に乾燥後の膜厚が10 μ mになるように、表3に示す組み合わせで、プライマーを塗布した後、乾燥した。

【0090】

次いで、アセチレンガスを原料ガスとして初期減圧度 2×10^2 Paの条件でプラズマイオン注入法により、プライマー層表面に、膜厚がそれぞれ表3に示す厚みになるように、非晶質炭素膜を形成した積層体を得た。積層体の碁盤目（密着性）試験を行い、それらの結果を表3に示す。

【0091】

（比較例1）

環化ゴムを含有するプライマーを塗布しない以外は、実施例1と同様に行い非晶質炭素膜を形成した積層体を得た。この積層体の碁盤目（密着性）試験を行い、その結果を表3および表4に示す。

【0092】

【表 3】

	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	1
ポリマー基材	X	X	X	X	Y	X
プライマー種類	A	A	A	B	B	—
非晶質炭素膜厚(μm)	0.1	0.5	1	1	1	0.1
密着性	O	O	O	O	O	x

【0093】

(実施例 6 および 7)

表 4 に示す配合処方、各配合成分をヘンシェルミキサーで混合し、その混合部を二軸押出機 (35 mm ϕ) に投入して、200℃、スクリュウ回転数 200 rpm で混練し、ポリマー基材組成物のペレットを得た。次に、このペレットを用いて射出成形して、厚さ 3 mm \times 幅 50 mm \times 長さ 80 mm の成形板を作製した。

これらの成形板表面に、アセチレンガスを原料ガスとして初期減圧度 2×10^2 Pa の条件でプラズマイオン注入法により、膜厚が 1 μm の非晶質炭素膜を形成した積層体を得た。積層体の基盤目 (密着性) 試験を行い、それらの結果を表 4 に示す。

【0094】

【表 4】

	実施例		比較例
	6	7	1
ポリマー基材組成物(部)			
ポリプロピレン樹脂 * 1	95	95	100
環化ゴムA	5	—	—
環化ゴムB	—	5	—
老化防止剤 * 2	0.1	0.1	—
非晶質炭素膜厚(μm)	1	1	0.1
密着性	○	○	×

* 1: J-3054HP(出光石油化学(株)製)

* 2: イルガノックス1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

【0095】

表3 および4 から以下のようなことがわかる。

プライマーを塗布することなく、ポリプロピレン樹脂のみからなるポリマー基材表面に、非晶質炭素膜を形成した比較例1の積層体は、非晶質炭素膜の密着性に極めて劣っている。

比較例1に比べ、環化ゴムを含有するプライマー層を有する積層体および環化ゴムを配合したポリマー基材の積層体は、非晶質炭素膜の密着性に優れている（実施例1～7）。しかも、非晶質炭素膜の膜厚を厚くした場合においても、非晶質炭素膜の密着性に優れている（実施例2～7）。

【0096】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリプロピレンのような非極性の重合体と非晶質炭素膜との密着性に優れ、特に非晶質炭素膜の膜厚を厚くした場合においても、その密着性に優れている積層体およびその製造方法が提供される。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 ポリプロピレンのような非極性の重合体と非晶質炭素膜との密着性に優れ、特に非晶質炭素膜の膜厚を厚くした場合においても、その密着性に優れている積層体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に形成された、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムを含有するプライマー層と、前記プライマー層表面に形成された非晶質炭素膜と、からなる積層体。共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、該ポリマー基材表面に形成された非晶質炭素膜と、からなる積層体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-123205
受付番号	50300708287
書類名	特許願
担当官	第六担当上席
作成日	0095 平成15年 4月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-123205

出願人履歴情報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社